

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-251400
(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl.

C08G 65/32
C07D307/33
C07D317/36
H01M 6/18
H01M 10/40

(21)Application number : 09-052845

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.03.1997

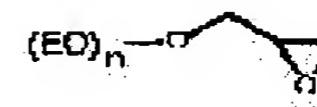
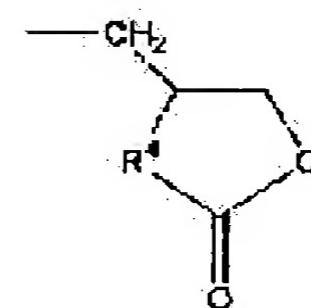
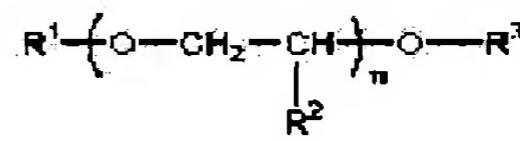
(72)Inventor : TERAHARA ATSUSHI
IWASAKI KATSUHIKO
URASHITA SHINJI

(54) ALKYLENE OXIDE OLIGOMER CONTAINING CYCLIC POLAR GROUP AT END GROUP

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject oligomer useful as an electrolytic solution for lithium battery or a plasticizer for a lithium polymer battery using a solid electrolyte, capable of developing a high relative dielectric constant, by including a specific cyclic polar group at least at one end group.

SOLUTION: This oligomer is shown by formula I [R³ is a group of formula II (R⁴ is O or CH₂); R¹ is R³ or a 1-10C hydrocarbon group; R² is H or a 1-10C hydrocarbon group; (n) is 1-20] such as 2-oxo-4-[2-(2-methoxyethoxy) ethoxy] methyl-1,3-dioxolane. The compound of formula I is obtained by hydrolyzing a compound of formula III [(EO)_n is an alkylene oxide oligomer chain] and transesterifying the hydrolyzate with diethyl carbonate in the case wherein R¹ and R³ are each the group of formula II and R⁴ is O].



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-251400

(43)公開日 平成10年(1998)9月22日

(51)Int.Cl.*

C 08 G 65/32

C 07 D 307/33

317/36

H 01 M 6/18

10/40

識別記号

F I

C 08 G 65/32

C 07 D 317/36

H 01 M 6/18

E

10/40

A

B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-52845

(22)出願日

平成9年(1997)3月7日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 寺原 淳

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72)発明者 岩崎 克彦

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72)発明者 浦下 真治

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

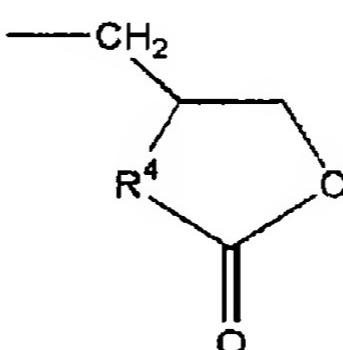
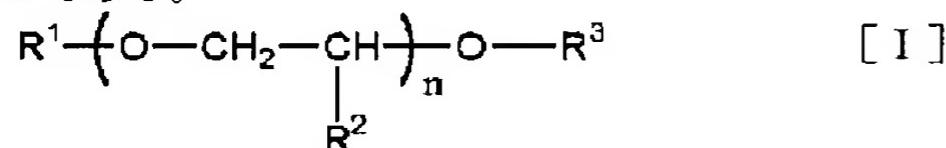
(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 末端に環状極性基を有するアルキレンオキシドオリゴマー

(57)【要約】

【課題】 高い比誘電率を有する、リチウム電池用の電解液、または固体電解質を用いたリチウムポリマー電池用の可塑剤として有用な化合物を提供すること。

【解決手段】 下記一般式 [I] で表される末端に環状極性基を有するアルキレンオキシドオリゴマーにかかるものである。



[II]

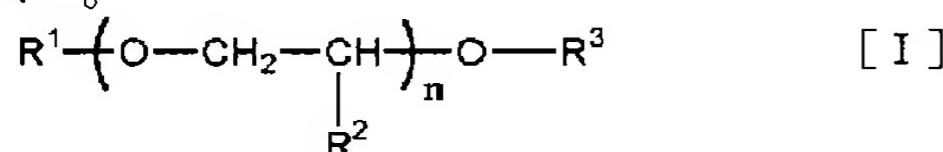
(式中、R⁴は-O-または-CH₂-である。)

(式中、R¹は下記一般式 [II] で表される環状極性基または炭素数1~10の炭化水素基を表し、R²は水素原子または炭素数1~10の炭化水素基を表す。R³は下記一般式 [II] で表される環状極性基であり、nは1~20の整数である。)

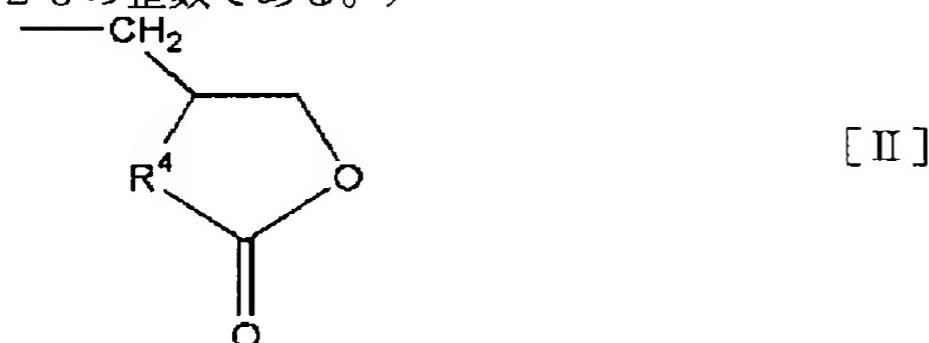
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式 [I] で表されることを特徴とする末端に環状極性基を有するアルキレンオキシドオリゴマー。



(式中、 R^1 は下記一般式 [II] で表される環状極性基または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表し、 R^2 は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。 R^3 は下記一般式 [II] で表される環状極性基であり、 n は 1 ~ 20 の整数である。)



(式中、 R^4 は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}_2-$ である。)

【請求項2】 R^4 が、 $-\text{O}-$ であることを特徴とする請求項1記載の末端に環状極性基を有するアルキレンオキシドオリゴマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム電池用の電解液、または固体電解質を用いたリチウムポリマー電池用の可塑剤として有用な、末端に環状極性基を有する新規なアルキレンオキシドオリゴマーに関する。

【0002】

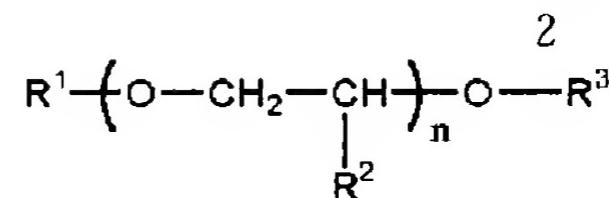
【従来の技術】リチウム電池用の電解液、または固体電解質を用いたリチウムポリマー電池用の可塑剤として、低分子量で低沸点の有機化合物が従来用いられているが、安全性の問題から、特に高温で使用する際に、より分子量が高く高沸点のものが望まれている。分子量 200 から 800 程度のアルキレンオキシドオリゴマーは室温で液状であり有望視されているが、さらに比誘電率の高いものが望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】かかる状況下、本発明が解決しようとする課題、即ち本発明の目的は、高い比誘電率を有する、リチウム電池用の電解液、または固体電解質を用いたリチウムポリマー電池用の可塑剤として有用な化合物を提供することにある。

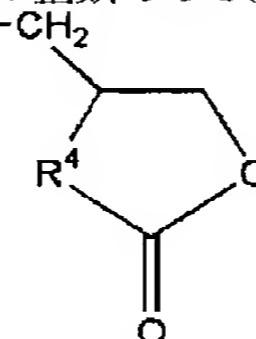
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成するべく鋭意研究を行った結果、末端に環状極性基を有する新規なアルキレンオキシドオリゴマーを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、下記一般式 [I] で表される末端に環状極性基を有するアルキレンオキシドオリゴマーにかかるものである。



[I]

(式中、 R^1 は下記一般式 [II] で表される環状極性基または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表し、 R^2 は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。 R^3 は下記一般式 [II] で表される環状極性基であり、 n は 1 ~ 20 の整数である。)



(式中、 R^4 は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}_2-$ である。)

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。上記一般式 [I] において R^1 は、上記一般式 [II] で表される環状極性基または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基であり、炭化水素基が好ましい。ここで、上記一般式 [II] における R^4 は $-\text{O}-$ (環状カーボネート基) または $-\text{CH}_2-$ (ラクトン基) であり、 $-\text{O}-$ が好ましい。炭化水素基としては、アルキル基、アリール基が好ましく、具体例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i so-プロピル基、n-ブチル基、i so-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、フェニル基、メチルフェニル基などが例示される。炭化水素基として好ましくは、n-アルキル基またはアリール基である。さらに好ましくは炭素数 1 ~ 5 の n-アルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基である。

【0006】上記一般式 [I] において R^2 は、水素原子または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。炭化水素基としてはアルキル基、アリール基が好ましく、具体例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i so-プロピル基、n-ブチル基、i so-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、フェニル基、メチルフェニル基などが例示される。

R^2 は好ましくは、水素原子または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、さらに好ましくは水素原子または炭素数 1 ~ 2 のアルキル基である。特に好ましくは R^2 は、水素原子またはメチル基であり、最も好ましくは水素原子である。

【0007】また、上記一般式 [I] において鎖長 n は 1 ~ 20 の整数であり、好ましくは n は 1 ~ 6 の整数であり、より好ましくは n は 2 ~ 4 の整数である。

【0008】これらの化合物の製造方法は特に限定されないが、末端に環状カーボネート基を有するアルキレンオキシドオリゴマーについて一例を挙げれば、下記の反

10

20

30

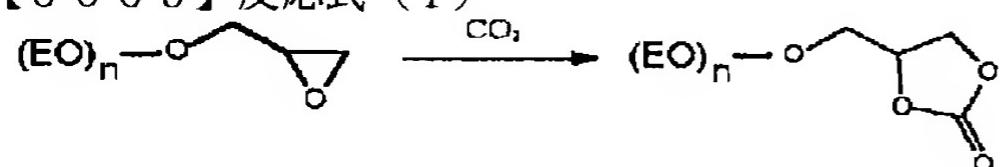
40

50

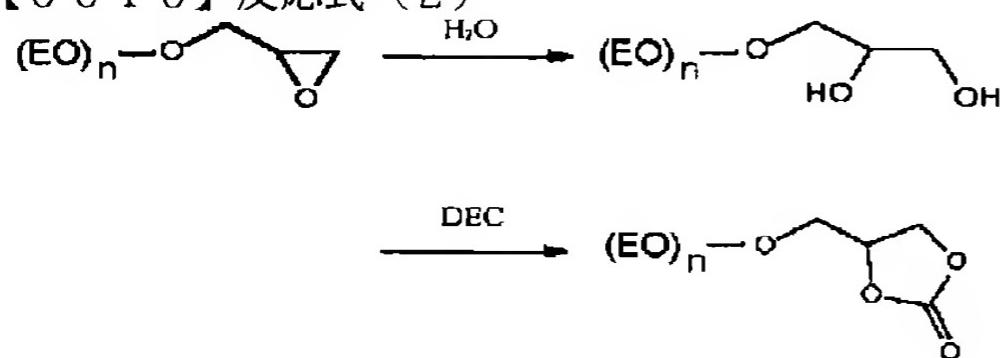
3

応式(1)に示すように末端グリシジルエーテル化したアルキレンオキシドオリゴマー類を触媒存在下に二酸化炭素と反応させることによって、または、応式(2)に示すように末端グリシジルエーテル化したアルキレンオキシドオリゴマー類を加水分解後にジエチルカーボネート(以下、DECと略すことがある。)とのエステル交換反応によって製造することができる。

【0009】反応式(1)



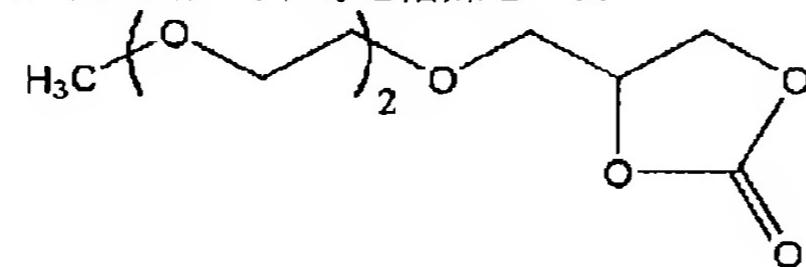
【0010】反応式(2)



(上記反応式(1)及び(2)において、 $(EO)_n$ はそれぞれアルキレンオキシドオリゴマー鎖を表す。)

【0011】原料となる末端グリシジルエーテル化したアルキレンオキシドオリゴマー類の製造法は良く知られており、末端水酸基のアルキレンオキシドオリゴマー類とエピクロルヒドリンとをアルカリ存在下に反応させることによって製造することができる。

【0012】反応式(1)の反応は、通常、金属ハロゲン化物またはハロゲン化第4級アンモニウム塩等の触媒の存在下、炭酸ガス雰囲気下に常圧または加圧条件で行われる。無溶媒でも反応は可能であるが、必要であればテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド等を溶媒と^{*30}



[III]

マグネチックスターラーと還流冷却器を備えた200mL三口フラスコに、ME2GE 32g (0.2 mol) と濃硫酸0.5mLを含む水18mLを加え、100°Cで8時間加熱攪拌した。冷却、中和した後、トルエン50mLを加え共沸により水を除去し、さらにトルエンを留去した。これにジエチルカーボネート(DEC) 35g (0.3 mol) と炭酸ナトリウム0.5g を加え、100°Cに加熱し、生成するエタノールを留去した。エタノールの留出が止まった後、さらに温度を上げてDECを留去した。減圧蒸留により沸点168°C (1.8mmHg) ≈

*として用いることができる。反応温度は通常室温から150°Cの間で行われる。

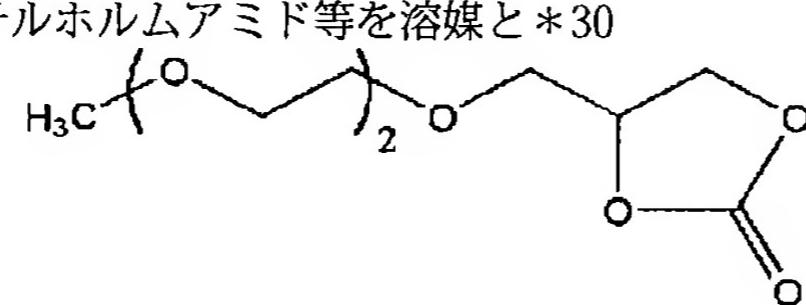
【0013】また反応式(2)における加水分解反応は、硫酸等の酸または水酸化ナトリウム等のアルカリ触媒存在下に、または触媒を使用せず等モル量以上の水と反応させることにより行われる。反応温度は室温から100°Cの間で行われる。さらに、反応式(2)におけるエステル交換反応は、ジオール体を炭酸ナトリウムまたはナトリウムエチラート等のアルカリ触媒存在下に等モル以上のジエチルカーボネート(以下DECと略すことがある。)等のアルキルカーボネートと反応させることにより行われ得る。

【0014】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりその範囲を限定されるものではない。以下の実施例1および実施例2において使用した、2-(2-メトキシエトキシ)エタノールのグリシジルエーテル誘導体(以下ME2GEと略すことがある。)および2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エタノールのグリシジルエーテル誘導体(以下ME3GEと略すことがある。)は、Eletrochimica Acta, Vol. 37, No. 9, pp.1752-1727, 1992に記載されている方法に従って合成したものを使いた。

【0015】実施例1

ME2GEから加水分解反応後エステル交換反応により、下記式[III]で表わされる環状カーボネート誘導体(以下ME2PCと略すことがある。)の合成例である。

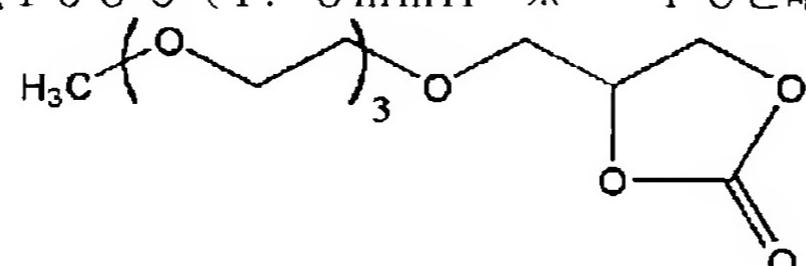


[III]

※g)で14.2gのME2PCを無色透明な液体として得た。得られた生成物の¹H-および¹³C-NMR (200MHz)、およびIRスペクトルの測定結果を表1に示す。また元素分析の結果は表2の通りであった。これにより得られた生成物がME2PCであることを確認した。

【0016】実施例2

ME3GEから二酸化炭素挿入反応により、下記式[IV]で表わされる環状カーボネート誘導体(以下ME3PCと略すことがある。)の合成例である。



[IV]

マグネチックスターと二酸化炭素を満たしたバルーンを備えた100ml二口フラスコに、20gのME3GE (91 mmol) と1.0gのヨウ化カリウム (6.0 mmol)を入れ、系内を二酸化炭素雰囲気に置換した後、120°Cで18時間加熱攪拌を続けた。反応液を200mlのクロロホルムにて希釈し、200mlの脱イオン水にて3回洗浄することによりヨウ化カリウムを除去した。クロロホルム層を分離し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、クロロホルムを留去した。減圧蒸*

* 留により沸点148°C (0.3mmHg) で13gのME3PCを無色透明な液体として得た。得られた生成物の¹H-および¹³C-NMR (270MHz)、およびIRスペクトルの測定結果を表1に示す。また元素分析の結果は表2の通りであった。これにより得られた生成物がME3PCであることを確認した。

【0017】

【表1】

		ME2PC	ME3PC
IR (cm ⁻¹)	C-H 伸縮	2879	2877
	C=O 伸縮	1794	1796
	C-O 伸縮	1104	1105
¹ H-NMR (ppm)	-OCH ₃	3.38 (s)	3.38 (s)
	EO Group	3.5 - 3.8	3.5 - 3.8
	-CH ₂ -[ring]	4.47 (m)	4.47 (m)
	-CH-[ring]	4.84 (m)	4.84 (m)
¹³ C-NMR (ppm)	-OCH ₃	59.0	58.9
	EO Group	71.8, 71.3 70.5, 70.2	71.9, 71.2 70.5, 70.4
	PC Group	75.1, 66.2	75.1, 66.2
	C=O	155.0	155.0

【0018】

※※【表2】

	C		H	
	(分析値)	(計算値)	(分析値)	(計算値)
ME2PC	49.2	49.09	7.2	7.32
ME3PC	49.9	49.99	7.6	7.63

【0019】実施例3

実施例1および2で得られたME2PCおよびME3PCについて、ヒューレットパッカード社製のHP4194Aインピーダンス/ゲインフェイズアナライザーを用いて比誘電率を測定した。比較として、平均分子量が250のメルク社製ポリエチレンジコールジメチルエーテル（以下PEO250と略すことがある。）についても同様に比誘電率を測定した。その結果、25°C、10~40kHzにおける比誘電率は、ME2PCで48.7、★

★ME3PCで43.5であり、PEO250の10.3よりも非常に高い値であった。

【0020】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により新規なアルキレンオキシドオリゴマーが提供される。特に、非常に高い比誘電率を有することから、リチウムイオン2次電池用の電解液、または固体電解質を用いたリチウムポリマー電池用の可塑剤として有用である。

フロントページの続き

(51) Int.CI.⁶

識別記号

H01M 10/40

F I

C07D 307/32

G